



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 2  
Application Number:

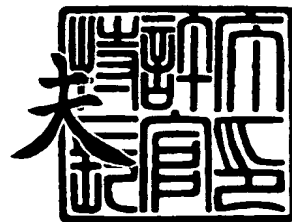
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 2 ]

出      願      人                      コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2430643

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21K 4/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

    【氏名】 中野 邦昭

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

    【氏名】 本田 哲

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

    【氏名】 森川 修

【特許出願人】

    【識別番号】 000001270

    【氏名又は名称】 コニカ株式会社

    【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012265

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、気相堆積法により形成された、少なくとも 1 層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルの作製方法において、

輝尽性蛍光体原料を含む蒸気流を該支持体に入射する時に、前記支持体の一方の面を加熱しながら、且つ、前記支持体のもう一方の面を冷却する工程を経て、該輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの作製方法。

【請求項 2】 前記輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が C s B r を含む輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の放射線画像変換パネルの作製方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の放射線画像変換パネルの作製方法により作製されたことを特徴とする放射線画像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの作製方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、輝尽性蛍光体を利用した放射線像変換パネルにより放射線像を画像化する方法が用いられるようになってきた。

【 0 0 0 3 】

このような例としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を形成した放射線像変換パネル（例えば、特許文献 1、2 参照。）を使用するものがある。

【 0 0 0 4 】

このような放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線をあてて被写体各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを輝尽性蛍光体層

に蓄積させて潜像（蓄積像）を形成し、この輝尽性蛍光体層を輝尽励起光（レーザ光が用いられる）で走査することによって各部に蓄積された放射線エネルギーを放射させて光に変換し、この光の強弱を読みとって画像を得る。この画像はCRT等各種のディスプレイ上に再生してもよいし、又ハードコピーとして再生してもよい。

#### 【0005】

この放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層には、放射線吸収率及び光変換率が高いこと、画像の粒状性がよく、高鮮鋭性であることが要求される。

#### 【0006】

通常、放射線感度を高くするには輝尽性蛍光体層の膜厚を厚くする必要があるが、余り厚くなりすぎると、輝尽性蛍光体粒子間での輝尽発光の散乱のため発光が外部に出てこなくなる現象があり限界がある。

#### 【0007】

又鮮鋭性については、輝尽性蛍光体層を薄層化するほど向上するが、薄すぎると感度の現象が大きくなる。

#### 【0008】

又粒状性についても画像の粒状性は放射線量子数の場所的ゆらぎ（量子モトル）或いは放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層の構造的乱れ（構造モトル）等によって決定されるので、輝尽性蛍光体層の層厚が薄くなると輝尽性蛍光体層に吸収される放射線量子数が減少してモトルが増加したり、構造的乱れが顕在化して構造モトルが増加したりして画質の低下を生ずる。従って画像の粒状性を向上させるためには輝尽性蛍光体層の層厚が厚い必要があった。

#### 【0009】

この様に様々な要因から放射線像変換パネルを用いた放射線像変換方法の画質及び感度は決定される。これらの感度や画質に関する複数の因子を調整して感度、画質を改良するため、これまで様々な検討がされてきた。

#### 【0010】

それらの内放射線画像の鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽

性蛍光体の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

#### 【0011】

これらの試みの1つとして、微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法（例えば、特許文献3参照。）がある。又、微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル（例えば、特許文献4参照。）を用いる方法、更には、支持体の面に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線像変換パネル（例えば、特許文献5参照。）を用いる方法、更には、支持体の上面に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法（例えば、特許文献6参照。）等も提案されている。

#### 【0012】

最近では、支持体上に輝尽性蛍光体層を気相堆積法を用いての作製時、輝尽性蛍光体成分の蒸気流の流線と支持体面との交角を特定の範囲に調節しながら、輝尽性蛍光体層を所定の厚みに形成する方法（例えば、特許文献7参照。）が開示され、また、気相堆積法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶が形成された輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル（例えば、特許文献8参照。）が提案されている。

#### 【0013】

これらの蛍光体層の形状をコントロールする試みにおいては、蛍光体層を柱状結晶構造にすることにより、画質向上を目途としている。特に、柱状にすることにより、輝尽励起光（又輝尽発光）の横方向への拡散を抑える（クラック（柱状結晶）界面において反射を繰り返しながら支持体面まで到達する）ことができるため、輝尽発光による画像の鮮鋭性を著しく増大させることができるという特徴があるとされている。

#### 【0014】

しかしながら、上記記載の気相成長（堆積）により形成した輝尽性蛍光体層を

有する放射線像変換パネルにおいても、より一層の高画質化が求められている。

【0015】

【特許文献1】

米国特許第3,859,527号明細書

【0016】

【特許文献2】

特開昭55-12144号公報

【0017】

【特許文献3】

特開昭61-142497号公報

【0018】

【特許文献4】

特開昭61-142500号公報

【0019】

【特許文献5】

特開昭62-3973号公報

【0020】

【特許文献6】

特開昭62-110200号公報

【0021】

【特許文献7】

特開昭62-157600号公報

【0022】

【特許文献8】

特許第2899812号明細書

【0023】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い発光強度、且つ、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの作製方法を提供することである。

**【 0 0 2 4 】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、高い発光強度、且つ、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの作製方法を提供することである。

**【 0 0 2 5 】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記の構成 1 ～ 3 により達成された。

**【 0 0 2 6 】**

1. 支持体上に、気相堆積法により形成された、少なくとも 1 層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルの作製方法において、

輝尽性蛍光体原料を含む蒸気流を該支持体に入射する時に、前記支持体の一方の面を加熱しながら、且つ、前記支持体のもう一方の面を冷却する工程を経て、該輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの作製方法。

**【 0 0 2 7 】**

2. 前記輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が CsBr を含む輝尽性蛍光体を含有することを特徴とする前記 1 に記載の放射線画像変換パネルの作製方法。

**【 0 0 2 8 】**

3. 前記 1 または 2 に記載の放射線画像変換パネルの作製方法により作製されたことを特徴とする放射線画像変換パネル。

**【 0 0 2 9 】**

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、上記の問題点を種々検討した結果、支持体上に、気相堆積法により形成された、少なくとも 1 層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルの作製方法において、

輝尽性蛍光体原料を含む蒸気流を該支持体に入射する時に、前記支持体の一方の面を加熱しながら、且つ、前記支持体のもう一方の面を冷却する工程を経て、該輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が形成された放射線画像変換パネルは、高感度、高鮮鋭性を示すことが判った、

## 《輝尽性蛍光体層》

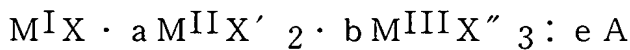
本発明に係る輝尽性蛍光体層について説明する。

## 【0030】

本発明に係る輝尽性蛍光体層に用いられる輝尽性蛍光体としては、下記一般式(1)で表される組成を有する輝尽性蛍光体が好ましく用いられるが、中でも好ましいのはCsBrである。

## 【0031】

一般式(1)



式中、 $M^I$ はLi、Na、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 $M^{II}$ はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、CdおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、 $M^{III}$ はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、GaおよびInから選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、X、X' およびX'' はF、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンである。AはEu、Tb、In、Ga、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属である。a、b、eは、各々 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$ の範囲の数値を表す。

## 【0032】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 $M^I$ としては、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属が好ましい。

## 【0033】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、Xとしては、BrまたはIが好ましい。

## 【0034】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 $M^{II}$ としては、Be、Mg、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれる少なくとも一種の二価金属が好



ましい。

#### 【0035】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 $M^{III}$ としては、Y、La、Ce、Sm、Eu、Gd、Lu、Al、GaおよびInから選ばれる少なくとも一種の三価金属であることが好ましい。

#### 【0036】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 $b$ としては、 $0 \leq b \leq 10^{-2}$ であることが好ましい。

#### 【0037】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 $A$ としては、Eu、Ce、Sm、Tl及びNaからなる群から選択される少なくとも1種の金属であることが好ましく、特に好ましくは、Euである。

#### 【0038】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体の中でも特に好ましく用いられるのは、CsBrである。

#### 【0039】

CsBrで表される組成を有する輝尽性蛍光体は、X線吸収が大きく、更なる高感度化が可能であり、柱状結晶を精密に制御して形成することにより、高感度、高鮮鋭性を両立させることが出来る。

#### 【0040】

前記一般式(1)及び／またはCsBrで表される、上記の輝尽性蛍光体の作製は、特公平7-84589号公報、同7-74334号公報、同7-84591号公報、同5-1475号公報等に記載の材料を蛍光体作製の為に用いることが出来る。

#### 【0041】

本発明に係る輝尽性蛍光体層の少なくとも1層は、気相堆積法により形成されることが必須要件であるが、形成された輝尽性蛍光体の形状は、柱状結晶構造を有することが好ましく、また、前記柱状結晶は各々が独立し、ある間隔を隔てて結晶成長した結晶構造を有することが好ましい、ここで、各々の結晶がある間隔

において独立に柱状結晶構造を持つように成長させる方法は、例えば、特許第 2 8 9 9 8 1 2 号明細書に記載された方法が一例として参照することが出来る。

#### 【 0 0 4 2 】

##### 《気相堆積法による輝尽性蛍光体層の作製》

輝尽性蛍光体を気相成長（気相堆積法）させ、柱状結晶に成長させる方法としては、後述する蒸着法、スパッタ法及び C V D 法等が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 4 3 】

気相堆積法により、支持体上に特定の入射角で輝尽性蛍光体（輝尽性蛍光体原料ともいう）の蒸気または該原料を供給し、結晶を気相成長（気相堆積法と呼ぶ）させる方法によって独立した細長い柱状結晶構造を有する輝尽性蛍光体層を得ることが出来る。また、蒸着時の輝尽性蛍光体の蒸気流の入射角に対し約半分の成長角で柱状結晶を結晶成長させることができる。

#### 【 0 0 4 4 】

輝尽性蛍光体または輝尽性蛍光体原料の蒸気流を支持体面に対しある入射角をつけて供給する方法には、支持体を蒸発源を仕込んだ坩堝に対し互いに傾斜させる配置を取る、或いは、支持体と坩堝を互いに平行に設置し、蒸発源を仕込んだ坩堝の蒸発面からスリット等により斜め成分のみ支持体上に蒸着させる様規制する等の方法をとることができる。

#### 【 0 0 4 5 】

これらの場合において、支持体と坩堝との最短部の間隔は輝尽性蛍光体の平均飛程に合わせて概ね 1 0 c m ～ 6 0 c m に設置するのが好ましい。

#### 【 0 0 4 6 】

これらの柱状結晶からなる輝尽性蛍光体層において変調伝達関数（M T F）をよくするためには、柱状結晶の大きさ（柱状結晶を支持体と平行な面から観察したときの各柱状結晶の断面積の円換算した直径の平均値であり、少なくとも 1 0 0 個以上の柱状結晶を視野中に含む顕微鏡写真から計算する）は  $1 \mu m \sim 5 0 \mu m$  程度がよく、更に好ましくは、 $1 \mu m \sim 3 0 \mu m$  である。即ち、柱状結晶が  $1 \mu m$  より細かい場合は、柱状結晶により輝尽励起光が散乱される為に M T F が低下するし、柱状結晶が  $5 0 \mu m$  以上の場合も輝尽励起光の指向性が低下し、M T F

は低下する。

#### 【0047】

又、各柱状結晶間の間隙の大きさは  $30\mu\text{m}$  以下がよく、更に好ましくは  $5\mu\text{m}$  以下がよい。即ち、間隙が  $30\mu\text{m}$  を越える場合は蛍光体層中の蛍光体の充填率が低くなり、感度が低下してしまう。

#### 【0048】

《支持体温度の調整、支持体の表面粗さ、真空度等の設定》

前記柱状結晶の太さは支持体温度、真空度、蒸気流入射角度等によって影響を受け、これらを制御することによって所望の太さの柱状結晶を作製することが可能である。

#### 【0049】

(a) 支持体温度の調整

輝尽性蛍光体原料を含む蒸気流を、支持体上に入射させ輝尽性蛍光体層形成を行う時、本発明では前記支持体の一方の面を加熱しながら、且つ、もう一方の面には冷却を行うことが必須である。

#### 【0050】

本発明では、上記のように支持体の一方の面を加熱しながら、且つ、もう一方の面を冷却することにより、輝尽性蛍光体層が設けられる支持体全体の温度を所定の範囲に調整し、且つ、前記所定の温度範囲からの偏差を可能な限り少なくすることにより、本発明に記載の効果（高感度、高鮮鋭性）を奏する放射線画像変換パネルが得られる。

#### 【0051】

(支持体温度)

ここで、支持体温度としては、 $200^{\circ}\text{C}$  以下に調整することが好ましく、更に好ましくは、 $150^{\circ}\text{C}$  以下であるが、特に好ましくは、 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  の範囲である。

#### 【0052】

上記の支持体温度の設定は、前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体を含む輝尽性蛍光体層の形成に好ましく、特に好ましくは、CsBr組成を有する輝尽

性蛍光体層の形成であり、これら輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルの画質が著しく向上することがわかった。

#### 【0053】

(支持体温度の偏差)

また、輝尽性蛍光体層形成時の支持体温度の偏差（ここで、偏差とは所定の温度からの偏差（±）を表し、所定の温度とは、輝尽性蛍光体層の形成時に予め設定した支持体の温度を示す）としては、所定の温度からの偏差（±）が±20℃以内であることが好ましく、更に好ましくは、±10℃以内であり、特に好ましくは、±5℃以内である。

#### 【0054】

(b) 真空度

真空度については、 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa} \sim 1 \text{ Pa}$ の範囲が好ましく、更に好ましくは、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 0.5 \text{ Pa}$ の範囲である。

#### 【0055】

(c) 支持体の表面粗さRa（JIS B 0601に規定された値）

支持体の表面粗さについては、平滑性が高くなるにつれて前記柱状結晶の太さが細くなる傾向にあるが、好ましくは、Raが0.5以下であり、更に好ましくは、0.1以下である。

#### 【0056】

以下、気相堆積法（気相法ともいう）として好ましく用いられる蒸着法、スパッタ法、CVD法について説明し、併せて、上記の支持体温度調整手段について説明する。

#### 【0057】

(蒸着法)

蒸着法は支持体を蒸着装置内に設置したのち、装置内を排気して $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度の真空とし、次いで、輝尽性蛍光体の少なくとも1つを抵抗加熱法、エレクトロンビーム法などの方法で加熱蒸発させて支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚みに斜め堆積させる。この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成すること

も可能である。また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器或いはエレクトロンビームを用いて蒸着を行うことも可能である。また蒸着法においては、輝尽性蛍光体原料を複数の抵抗加熱器或いはエレクトロンビームを用いて蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。更に蒸着法においては、蒸着時に必要に応じて被蒸着物を冷却或いは加熱してもよい。蒸着終了後、輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

#### 【0058】

また、蒸着装置の排気バルブの開口の絞りを調節する、窒素ガス、アルゴンガス等のガスを蒸着時に導入し、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 1 \text{ Pa}$ の真空度で蒸着しても良い。

#### 【0059】

##### (スパッタ法)

スパッタ法は前記蒸着法と同様に支持体をスパッタ装置内に設置した後、装置内を一旦排気して $1.333 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度の真空度とし、次いでスパッタ用のガスとしてAr、Ne等の不活性ガスを装置内に導入して $1.333 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、斜めにスパッタリングすることにより支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに斜めに堆積させる。このスパッタ工程では蒸着法と同様に複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能であるし、それぞれを用いて同時或いは順次、前記ターゲットをスパッタリングして輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、スパッタ法では、複数の輝尽性蛍光体原料をターゲットとして用い、これを同時或いは順次スパッタリングして、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体層を形成する事も可能であるし、必要に応じて $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等のガスを導入して反応性スパッタを行ってもよい。更に、スパッタ法においては、スパッタ時必要に応じて被蒸着物を冷却或いは加熱してもよい。また、スパッタ終了後に輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

#### 【0060】

##### (CVD法)

CVD法は、目的とする輝尽性蛍光体或いは輝尽性蛍光体原料を含有する有機

金属化合物を熱、高周波電力等のエネルギーで分解することにより、支持体上に結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層を得るものであり、いずれも輝尽性蛍光体層を支持体の法線方向に対して特定の傾きをもって独立した細長い柱状結晶に気相成長させることが可能である。

#### 【0061】

##### 《支持体温度の調整手段》

上記の支持体を所定の支持体温度（支持体は基板ともいう）に調整する手段、併せて、輝尽性蛍光体層形成時における前記支持体温度の偏差を少なくする手段を有する本発明に係る蒸着（スパッタ、CVD等も含む）装置の一例を図1～図3、併せて、従来公知の蒸着装置の一例を図4、図5を用いて説明する。

#### 【0062】

気相堆積法を用いる輝尽性蛍光体層の形成は、従来、図4または図5に示すような構成を有する蒸着装置が一般的に用いられている。

#### 【0063】

図4は、輝尽性蛍光体層の形成に用いられる従来型の蒸着装置の一例を示す模式図である。

#### 【0064】

図4では、支持体3（基板ともいう）に熱エネルギーを付与する加熱手段2a、2bは、各々輝尽性蛍光体原料の蒸発源1の周囲に配置され、前記輝尽性蛍光体原料の蒸気流1aと基板3の各々が加熱手段2により、熱エネルギーを付与されながら、蒸着が実施される。また、蒸着時において、真空チャンバー10内の気体は、排気ポンプ4により真空チャンバー10より排気され、真空チャンバー10内は蒸着に適切な気圧になるように減圧調整される。

#### 【0065】

図5は、輝尽性蛍光体層の形成に用いられる従来型の蒸着装置のその他の一例を示す模式図である。

#### 【0066】

図5では、図4とは異なり、支持体3に熱エネルギーを付与する加熱手段2a、2bは、蒸発源1が配置されている支持体3の面とは、反対側の面に配置され

ている。

#### 【0067】

蒸発源 1 と前記支持体 3 との間には、2 枚のスリット形成用部材 6 a、6 b が配置され、前記スリット形成用部材 6 a、6 b から構成されたスリットを通過した蒸気流 1 a のみが支持体 3 に入射されるように設定され、且つ、支持体 3 は、左右の振幅運動を繰り返すことにより、支持体 3 上の輝尽性蛍光体層（図示していない）が形成される。

#### 【0068】

しかしながら、従来公知の図 4、図 5 に示したような、支持体（基板）に熱エネルギーを付与し、輝尽性蛍光体層を形成する装置の場合、支持体 3 を 2 0 0℃以上の比較的高温になるように加熱する場合には、加熱手段のみでも容易に、支持体 3 の温度制御が精度よく実施可能であるが、支持体 3 の蒸着時の設定温度を 2 0 0℃以下、好ましくは、1 5 0℃以下、特に好ましくは、5 0℃～1 5 0℃の温度範囲で温度制御しようとした場合、蒸発源からの輻射熱や、蒸気の潜熱の影響で制御が困難となりやすく、支持体温度を予め設定した所定の温度に保つことが難しく、また、所定の温度からの偏差が大きくなりやすい為に輝尽性蛍光体層の膜厚分布にバラツキが発生し、その結果、放射線画像変換パネルの輝度低下や鮮鋭性の劣化を招来するという問題点があった。

#### 【0069】

以下、図 1、図 2 及び図 3 により、本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる、蒸着装置の一態様を各々説明する。

#### 【0070】

図 1 は、本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す模式図である。

#### 【0071】

図 1 においては、支持体 3（基板ともいう）の一方の面側に、熱エネルギーを付与する加熱手段 2 a、2 b が蒸発源 1 の周囲に配置されている（図 1 では、加熱手段 2 a、2 b の 2 箇所に加熱手段が配置されているが、更に複数の加熱手段を配置しても良い。）。

**【 0 0 7 2 】**

加熱手段 2 a、2 b の配置等の構成は、前記図 4 と同様であるが、図 4 との違いは、前記支持体 3 のもう一方の面側には、前記支持体 3 の冷却手段 5 が設けられていることである。

**【 0 0 7 3 】**

冷却手段 5 は、支持体冷却用部材 5 d と、冷却用媒体が充填された冷却パイプ 5 a、5 b、5 c とから構成され、図 1 では、支持体冷却用部材 5 は支持体 3 に密着した状態で設けられている。

**【 0 0 7 4 】**

図 1 の記載の装置は、蒸発源側から加熱し、支持体（基板）裏面側から冷却する構成の為、輝尽性蛍光体の結晶成長面の温度を精密に制御することができるという特徴がある。

**【 0 0 7 5 】**

図 2 は、本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる蒸着装置のその他の一例を示す模式図である。

**【 0 0 7 6 】**

図 2 に示された装置では、図 5 と同様に、蒸発源 1 と前記支持体 3 との間には、2 枚のスリット形成用部材 6 a、6 b が配置され、前記スリット形成用部材 6 a、6 b から構成されたスリットを通過した蒸気流 1 a のみが支持体 3 に入射されるように設定され、且つ、支持体 3 は、矢印で示されているように、左右の振幅運動を繰り返すことにより、支持体 3 上に輝尽性蛍光体層（図示していない）が形成される。

**【 0 0 7 7 】**

しかしながら、図 5 とは異なり、図 2 の装置では、支持体 3 の一方の面側に加熱手段 2 b、支持体 3 のもう一方の面側に冷却手段 5 が設けられ、蒸着時における支持体 3 の温度調整機能が向上している。

**【 0 0 7 8 】**

図 2 に記載の装置は、上記のスリット形成用部材 6 a、6 b を通過した蒸気流のみを堆積させる蒸着方法である為、支持体 3 への加熱は断続的に行うことが出



来、また、冷却は常時行うことができるため、比較的低温成膜に向いている構成である。

#### 【0079】

図3は、本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる蒸着装置のまた別の一例を示す模式図である。

#### 【0080】

図3に示された装置では、図5と同様に、支持体3に熱エネルギーを付与する加熱手段2a、2bは、蒸発源1が配置されている支持体3の面とは、反対側の面に配置されている。また、蒸発源1と前記支持体3との間には、図5に示されているような、2枚のスリット形成用部材6a、6bの代わりに、支持体冷却手段5が配置され、支持体冷却用部材5d、5eが配置され、前記支持体冷却用部材5d、5eから構成されたスリットを通過した蒸気流1aのみが支持体3に入射されるように設定され、且つ、支持体3は、矢印で示されているように、左右の振幅運動を繰り返すことにより、支持体3上に輝尽性蛍光体層（図示していない）が形成される。

#### 【0081】

また、蒸発源1の周囲には、蒸発源冷却手段7が設けられ、前記蒸発源冷却手段7は、蒸発源冷却用部材7dと冷却パイプ7a、7b、7cとから構成され、蒸発源1から支持体3へ矢印方向に向かう蒸気流1aを予め所定の温度になるように冷却する。

#### 【0082】

図3に記載の装置は、加熱を支持体（基板）裏面から行い、蒸気流入射面側に冷却手段を設置した構成例である。このような構成では、蒸発源1からの輻射熱、支持体（基板）以外の部分への堆積による潜熱を最小限に抑えることが可能となるため、比較的高温での成膜に適した装置構成である

以上から、図1、図2及び図3に記載の装置では、加熱手段と冷却手段との併用により、蒸着時における前記支持体3の温度を、予め設定された所定の温度、並びに前記所定の温度の偏差が少なくなるように調整出来るので、感度バラツキ等の少ない輝尽性蛍光体層を形成することが出来る。

## 【0083】

特に、本発明に係る輝尽性蛍光体層の作製において、前記一般式(1)、CsBr組成を有する輝尽性蛍光体を有する輝尽性蛍光体層作製では、蒸着時の支持体3の蒸着時の設定温度を200℃以下にすることが好ましく、更に好ましくは、150℃以下、であり、特に好ましくは、50℃～150℃の温度範囲で温度制御することにより、本発明に記載の効果、即ち、高い発光強度、且つ、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネルを得ることが出来ることが判った。

## 【0084】

図1～図3に記載の、本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる蒸着装置において、加熱手段としては、ハロゲンランプ、赤外線ランプが一般的に用いられるが、加熱手段としては特に制限はなく、カーボンヒータ等の他の加熱手段を用いても構わない。また、冷却手段としては、金属部材にパイプを密着させパイプ中に冷却水を流すことで支持体冷却用部材5dを冷却し、この結果部材に密着して設置した支持体(基板)を冷却できる(図1、図2参照)。また、支持体冷却用部材5dの高温化を抑えることで支持体(基板)温度が所定の温度以上に上昇することを抑制することが可能である。

## 【0085】

冷却パイプに充填され、支持体冷却用部材5dの冷却に用いられる冷却媒体としては、冷水が一般的であるが、オイルや空気等の気体でも構わない。また、上記の冷却媒体は、予め所定の温度制御を行った上で冷却パイプに充填及び/または、流すのが好ましい。

## 【0086】

(輝尽性蛍光体層の膜厚)

これらの方法により形成した輝尽性蛍光体層の膜厚は目的とする放射線像変換パネルの放射線に対する感度、輝尽性蛍光体の種類等によって異なるが、10 $\mu$ m～1000 $\mu$ mの範囲が好ましく、更に好ましくは、20 $\mu$ m～800 $\mu$ mの範囲である。

## 【0087】

また、上記記載の気相堆積法を用いて輝尽性蛍光体層の作製時、蒸発源となる

輝尽性蛍光体は、均一に溶解させるか、プレス、ホットプレスによって成形して坩堝に仕込まれる。この際、脱ガス処理を行うことが好ましい。蒸発源から輝尽性蛍光体を蒸発させる方法は電子銃により発した電子ビームの走査により行われるが、これ以外の方法にて蒸発させることもできる。

#### 【0088】

また、蒸発源は必ずしも輝尽性蛍光体である必要はなく、輝尽性蛍光体原料を混和したものであってもよい。

#### 【0089】

また、賦活剤は母体 (basic substance) に対して賦活剤 (activator) を混合したものを蒸着してもよいし、母体のみを蒸着した後、あとから賦活剤をドーピングしてもよい。例えば、母体である RbBr のみを蒸着した後、例えば賦活剤である Tl をドーピングしてもよい。即ち、結晶が独立しているため、膜が厚くとも十分にドーピング可能であるし、結晶成長が起こりにくいので、MTF は低下しないからである。

#### 【0090】

ドーピングは形成された蛍光体の母体層中にドーピング剤 (賦活剤) を熱拡散、イオン注入法によって行うことが出来る。

#### 【0091】

支持体上に形成した輝尽性蛍光体層は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が減少することで像の鮮鋭性が向上する。

#### 【0092】

又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となる。又高光吸収率の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい。これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散をほぼ完全に防止できる。

#### 【0093】

高光反射率の物質とは、輝尽励起光（500 nm～900 nm、特に600 nm～800 nm）に対する反射率の高いものをいい、例えばアルミニウム、マグネシウム、銀、インジウムその他の金属など、白色顔料及び緑色から赤色領域の色材を用いることができる。

#### 【0094】

白色顔料は輝尽発光も反射することができる。白色顔料として、 $\text{TiO}_2$ （アナターゼ型、ルチル型）、 $\text{MgO}$ 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}(\text{II})\text{FX}$ （但し、 $\text{M}(\text{II})$ はBa、Sr及びCaの中の少なくとも一種であり、XはCl、及びBrのうちの少なくとも一種である。）、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、リトポン（ $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸鉛、塩基性燐酸鉛、珪酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線画像変換パネルの感度を顕著に向上させうる。

#### 【0095】

又、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンは輝尽発光も吸収する。

#### 【0096】

又、色材は、有機若しくは無機系色材のいずれでもよい。有機系色材としては、ザボンファーストブルー3G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルーN-3RL（住友化学製）、D&CブルーNo. 1（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルーNo. 603（オリエント製）、キトンブルーA（チバガイギー製）、アイゼンカチロンブルーGLH（保土ヶ谷化学製）、レイクブルーAFH（協和産業製）、プリモシアニン6GX（稲畑産業製）、ブリルアシッドグリーン6BH（保土谷化学製）、シアンブルーBNRCS（東洋インク製）、ライオノイルブルーSL（東洋インク製）等が用いられる。又カラーインデクスNo. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、1505

0、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材も挙げられる。無機系色材としては群青、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系顔料が挙げられる。

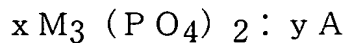
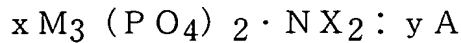
### 【0097】

また、本発明の放射線画像変換パネルに係る輝尽性蛍光体としては、例えば、特開昭48-80487号公報に記載されている $BaSO_4:Ax$ で表される蛍光体、特開昭48-80488号公報に記載の $MgSO_4:Ax$ で表される蛍光体、特開昭48-80489号公報に記載されている $SrSO_4:Ax$ で表される蛍光体、特開昭51-29889号公報に記載されている $Na_2SO_4$ 、 $CaSO_4$ 及び $BaSO_4$ 等にMn、Dy及びTbの中少なくとも1種を添加した蛍光体、特開昭52-30487号公報に記載されているBeO、LiF、 $MgSO_4$ 及び $CaF_2$ 等の蛍光体、特開昭53-39277号公報に記載されている $Li_2B_4O_7:Cu$ 、Ag等の蛍光体、特開昭54-47883号公報に記載されている $Li_2O \cdot (Be_2O_2)_x:Cu$ 、Ag等の蛍光体、米国特許第3,859,527号公報に記載されている $SrS:Ce$ 、Sm、 $SrS:Eu$ 、Sm、 $La_2O_2S:Eu$ 、Sm及び $(Zn, Cd)S:Mn_x$ で表される蛍光体が挙げられる。又、特開昭55-12142号公報に記載されている $ZnS:Cu$ 、Pb蛍光体、一般式が $BaO \cdot xAl_2O_3:Eu$ で挙げられるアルミン酸バリウム蛍光体、及び、一般式が $M(II)O \cdot xSiO_2:A$ で表されるアルカリ土類金属珪酸塩系蛍光体が挙げられる。

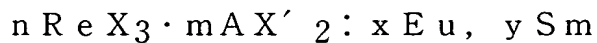
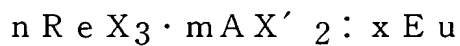
### 【0098】

又、特開昭55-12143号公報に記載されている一般式が $(Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y)F_x:Eu^{2+}$ で表されるアルカリ土類フッ化ハロゲン化物蛍光体、特開昭55-12144号公報に記載されている一般式が $LnOX:xA$ で表される蛍光体、特開昭55-12145号公報に記載されている一般式が $(Ba_{1-x}M(II)_x)F_x:yA$ で表される蛍光体、特開昭55-84389号公報に記載されている一般式が $BaFX:xCe, yA$ で表される蛍光体、特開昭55-1

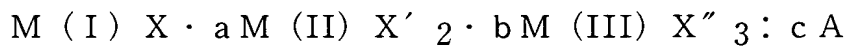
60078号公報に記載されている一般式が $M(II)FX \cdot xA : yLn$ で表される希土類元素賦活二価金属フルオロハライド蛍光体、一般式 $ZnS : A$ 、 $CdS : A$ 、 $(Zn, Cd)S : A$ 、 $X$ で表される蛍光体、特開昭59-38278号公報に記載されている下記いずれかの一般式



で表される蛍光体、特開昭59-155487号公報に記載されている下記いずれかの一般式



で表される蛍光体、特開昭61-72087号公報に記載されている下記一般式



で表されるアルカリハライド蛍光体、及び特開昭61-228400号公報に記載されている一般式 $M(I)X : xBi$ で表されるビスマス賦活アルカリハライド蛍光体等が挙げられる。

### 【0099】

特に、アルカリハライド蛍光体は、蒸着、スパッタリング等の方法で柱状の輝尽性蛍光体層を形成させやすく好ましい。

### 【0100】

又、前述のように、アルカリハライド蛍光体の中でも $CsBr$ 系蛍光体が高輝度、高画質である点で好ましい。

### 【0101】

#### 《支持体》

本発明に係る支持体について説明する。

### 【0102】

支持体としては、各種高分子材料、ガラス、セラミックス、金属、カーボン繊維、カーボン繊維を含む複合材料等が用いられ、例えば、石英、ホウ珪酸ガラス、化学的強化ガラス、結晶化ガラスなどの板ガラス、あるいはアルミナ、窒化珪素等のセラミックス、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、

ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シートあるいは親水性微粒子の被覆層を有する金属シートが好ましい。これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよい。また、本発明においては、支持体と輝尽性蛍光体層の接着性を向上させるために、必要に応じて支持体の表面に予め接着層を設けてもよい。

### 【0103】

(支持体の膜厚)

これら支持体の厚みは用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には  $80\mu\text{m} \sim 8000\mu\text{m}$  であり、取り扱い上の観点から、更に好ましいのは  $80\mu\text{m} \sim 5000\mu\text{m}$  である。

### 【0104】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

### 【0105】

#### 実施例 1

《放射線画像変換パネル 1 の作製》：比較例

以下に記載の作製方法に従って、蒸着型蛍光体層を有する放射線画像変換パネル 1 を作製した。

### 【0106】

(輝尽性蛍光体プレート 1 の作製)

図 4 に示すような、従来型の蒸着装置の真空チャンバー（真空容器ともいう）内の容器内に厚さ  $500\mu\text{m}$  の結晶化ガラス基板を設置した。また、蒸発源としては、Mo 製ルツボに CsBr : 0.001Eu 組成を有する蛍光体を充填し、同様に真空チャンバー内に設置した。

### 【0107】

蛍光体を設置後、真空チャンバー内を真空ポンプを用いて排気し、 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$  になるまで排気した後、Ar ガスを導入して  $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$  に調整した。

## 【0 1 0 8】

次に、加熱手段として、真空チャンバー（真空容器）内に設置したハロゲンランプを用いて支持体（基板）の加熱を行ない、ハロゲンランプの電力を調節して支持体（基板）の温度を 1 0 0 ℃に制御した。

## 【0 1 0 9】

蒸着時の支持体の温度変化については、支持体に市販の温度センサーを設置し、蒸着の開始から終了までの温度の変化を記録し、所定の温度 1 0 0 ℃に対する偏差を算出した。ここで、偏差の算出は、蒸着開始～終了まで、1 分間隔で支持体の温度を記録し、記録点数としては、約 4 0 （3 5 ～ 4 5 の間）点の温度データから標準偏差を算出し、偏差とした。

## 【0 1 1 0】

次いで、M o ルツボを加熱して C s B r : 0 . 0 0 1 E u を蒸発させ、1 0  $\mu$  m / 分の堆積速度で堆積させ、膜厚が 4 0 0  $\mu$  m となったところで蒸着を終了した。

## 【0 1 1 1】

（放射線画像変換パネル 1 の作製）

上記で作製した輝尽性蛍光体プレート 1 を用いて放射線画像変換パネル 1 を作製した。詳しくは、輝尽性蛍光体層を有するガラス状の側縁部にスペーサを介して、各輝尽性蛍光体層と保護層として用いるガラスとの間に、低屈折率層として空気層が 1 0 0  $\mu$  m の厚みになるように、ガラス製の保護層を設けた。なお、スペーサとしてはガラスセラミックス製で、支持体及び保護層ガラスの間に輝尽性蛍光体層及び低屈折率層（空気層）が所定の厚みとなるように厚みを調整したものを用い、ガラス支持体及びガラス製の保護層の側縁部は、エポキシ系接着剤を用いて接着し、放射線画像変換パネル 1 を作製した。

## 【0 1 1 2】

《放射線画像変換パネル 2 の作製》：比較例

放射線画像変換パネル 1 の作製において、表 1 に記載の蒸着装置を用いた以外は同様にして、放射線画像変換パネル 2 を作製した。

## 【0 1 1 3】



## 《放射線画像変換パネル 3 ～ 5 の作製》：本発明

放射線画像変換パネル 1 の作製において、表 1 に記載の蒸着装置を用いた以外は同様にして放射線画像変換パネル 3 ～ 5 を各々作製した。

## 【0 1 1 4】

得られた放射線画像変換パネル 1 ～ 5 の各々について、下記のようにして発光輝度と鮮鋭性を評価した。

## 【0 1 1 5】

## 《鮮鋭性評価》

鮮鋭性については、変調伝達関数 (MTF) を求め評価した。

## 【0 1 1 6】

各放射線画像変換パネルに CTF チャートを貼りつけた後、80 kV<sub>p</sub> の X 線を 10 mR (被写体までの距離；1.5 m) 照射した後、蛍光体層を有する面側から半導体レーザ光 (690 nm、パネル上でのパワー 40 mW) を照射して、直径 100  $\mu$ m  $\phi$  の半導体レーザ光で CTF チャートを走査し、読みとって求めた。表 1 の記載の値は、0.5 lp/mm における放射線画像変換パネル 5 の MTF 値を 1.00 とし、各パネルについて相対値で求めたものである。

## 【0 1 1 7】

## 《輝度 (感度) 評価》

輝度の測定は、各放射線画像変換パネルについて、管電圧 80 kV<sub>p</sub> の X 線を蛍光体シート支持体の裏面側から照射した後、パネルを He-Ne レーザ光 (633 nm) で操作して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器 (分光感度 S-5 の光電子像倍管) で受光して、その強度を測定して、これを輝度と定義し、放射線画像変換パネル 3 の輝度を 1.00 とした、相対値で表示した。

## 【0 1 1 8】

得られた結果を表 1 に示す。

## 【0 1 1 9】

【表 1】

放射線画像変換 パネルNo.	輝尽性蛍光体 (組成)	蒸着装置 (装置形態)	支持体への 温度調整	100℃への偏差	感度	鮮鋭性	備 考
1	CsBr:0.001Eu	図4	加熱のみ	±50℃	0.48	0.74	比較例
2	CsBr:0.001Eu	図5	加熱のみ	±30℃	0.72	0.82	比較例
3	CsBr:0.001Eu	図1	加熱、冷却併用	±3℃	1.00	1.00	本発明
4	CsBr:0.001Eu	図2	加熱、冷却併用	±3℃	1.12	0.98	本発明
5	CsBr:0.001Eu	図3	加熱、冷却併用	±10℃	0.95	0.96	本発明

【0120】

表1から、比較に比べて、本発明の試料は、発光輝度、且つ、鮮鋭性共に優れ

ていることが明らかである。

**【 0 1 2 1 】**

**【発明の効果】**

本発明により、高い発光強度、且つ、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの作製方法を提供することが出来た。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】**

本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す模式図である。

**【図 2】**

本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる蒸着装置のその他の一例を示す模式図である。

**【図 3】**

本発明に係る輝尽性蛍光体層の形成に用いられる蒸着装置のまた別の一例を示す模式図である。

**【図 4】**

輝尽性蛍光体層の形成に用いられる従来型の蒸着装置の一例を示す模式図である。

**【図 5】**

輝尽性蛍光体層の形成に用いられる従来型の蒸着装置のその他の一例を示す模式図である。

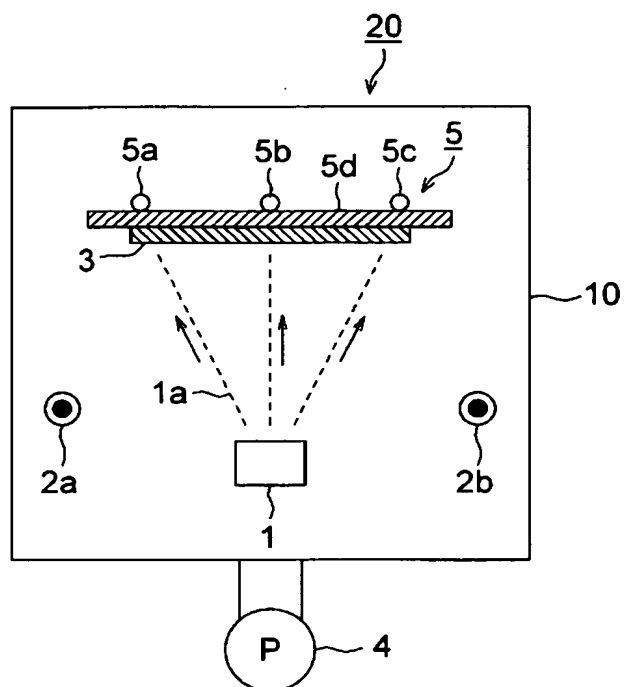
**【符号の説明】**

- 1 蒸発源
- 1 a 蒸気流
- 2 a、2 b 加熱手段
- 3 支持体（基板）
- 4 排気ポンプ
- 5 冷却手段
- 5 a、5 b、5 c 冷却パイプ

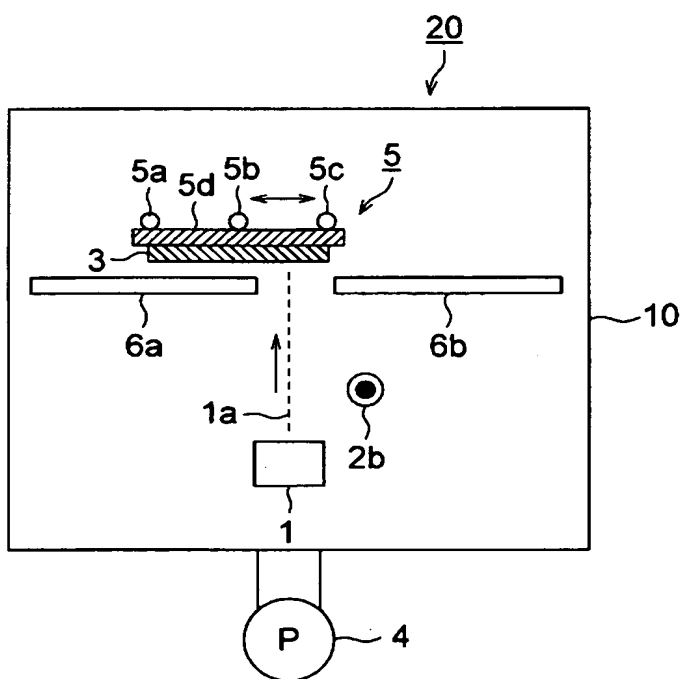
- 5 d 支持体冷却用部材
- 6 a、6 b スリット形成用部材
- 7 蒸発源冷却手段
- 7 a、7 b、7 c 冷却パイプ
- 7 d 蒸発源冷却用部材
- 1 0 真空チャンバー
- 2 0 蒸着装置

【書類名】 図面

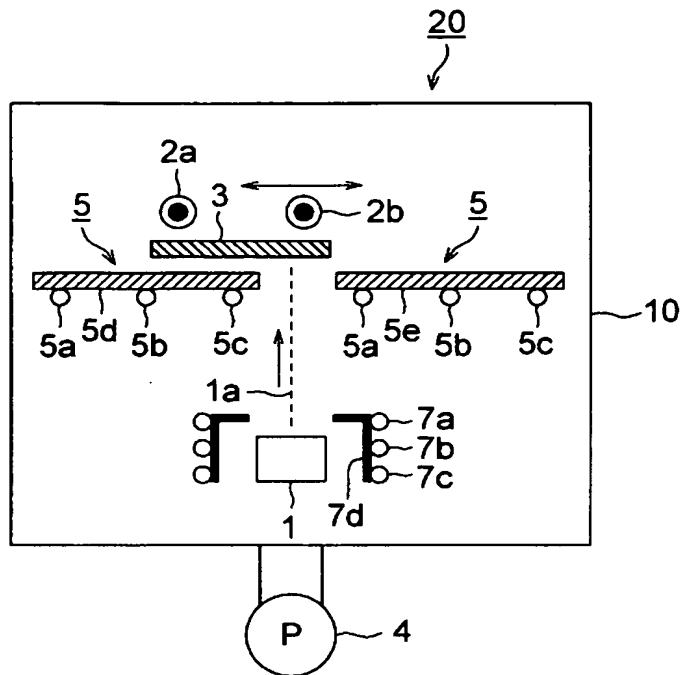
【図 1】



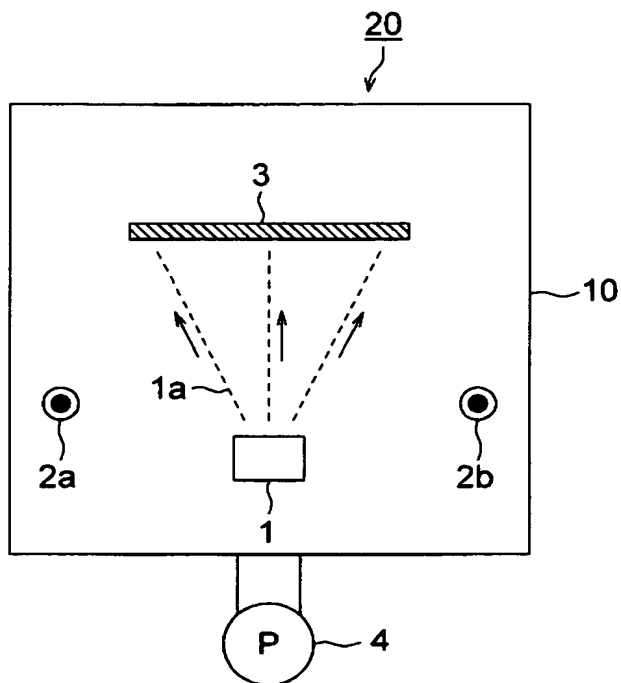
【図 2】



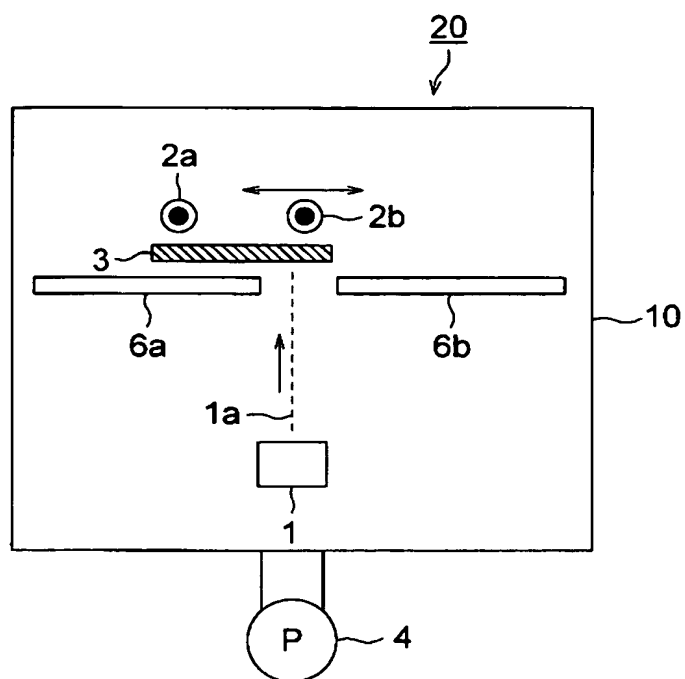
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い発光強度、且つ、高鮮鋭性を示す放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの作製方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、気相堆積法により形成された、少なくとも 1 層の輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルの作製方法において、

輝尽性蛍光体原料を含む蒸気流を該支持体に入射する時に、前記支持体の一方の面を加熱しながら、且つ、前記支持体のもう一方の面を冷却する工程を経て、該輝尽性蛍光体層の少なくとも 1 層が形成されることを特徴とする放射線画像変換パネルの作製方法。

【選択図】 なし



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 2
受付番号	5 0 3 0 0 3 0 0 3 9 9
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 6 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成15年 2月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 7 2 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月 1 4 日  
   [変更理由]            新規登録  
     住 所                東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
     氏 名                コニカ株式会社
  
2. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月    4 日  
   [変更理由]            名称変更  
     住 所                東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
     氏 名                コニカミノルタホールディングス株式会社
  
3. 変更年月日            2 0 0 3 年    8 月 2 1 日  
   [変更理由]            住所変更  
     住 所                東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
     氏 名                コニカミノルタホールディングス株式会社